

## ELECTROCHEMICAL ELEMENT

**Publication number:** JP6310746

**Publication date:** 1994-11-04

**Inventor:** MIYAHARA YUJI; OZAWA OSAMU; YAMASHITA KOTARO; WATANABE YOSHIO

**Applicant:** HITACHI LTD

**Classification:**

**- international:** C12N11/08; G01N27/26; G01N27/30; G01N27/416; H01L31/04; H01L51/05; H01L51/42; C12N11/08; C12N11/00; G01N27/26; G01N27/30; G01N27/416; H01L31/04; H01L51/05; H01L51/42; C12N11/00; (IPC1-7): C12N11/08; H01L31/04; G01N27/26; G01N27/30; G01N27/416; H01L29/28

**- European:**

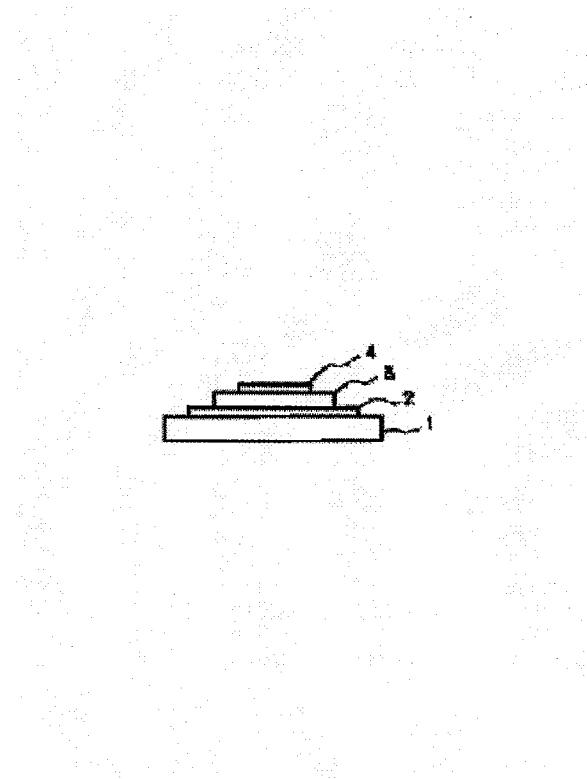
**Application number:** JP19930100682 19930427

**Priority number(s):** JP19930100682 19930427

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6310746

**PURPOSE:** To enhance the efficiency and service life while attaining high selectivity by dispersing or dissolving an organic substance in a polymer film. **CONSTITUTION:** A conductive transparent electrode 2 of Indium Tin Oxide (ITO), for example, is formed on a transparent glass substrate 1 and a polymer film 3, into which a plant texture or a substance extracted therefrom is dispersed or dissolved, is laminated thereon followed by formation of a metal electrode 4. The polymer film 3 can be irradiated with light through the transparent glass substrate 1 and the transparent ITO electrode 3 and voltage or current is measured using the electrodes 3, 4. The electrodes 3, 4 are formed by sputtering or deposition whereas the polymer film 3 is formed by applying a basic material, a plasticizer, an organic substance or an additive dissolved into a solvent directly or by spin coating to the polymer film 3 and then evaporating the solvent. This constitution allows utilization of excellent efficiency and selectivity of organism.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-310746

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 31/04

G 01 N 27/26

27/30

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 7363-2J

Z 7363-2J

7376-4M

7363-2J

H 01 L 31/04

G 01 N 27/46

D

346

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-100682

(22)出願日

平成5年(1993)4月27日

(71)出願人

000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者

宮原 裕二

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者

小沢 理

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者

山下 浩太郎

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人

弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

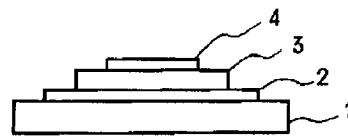
(54)【発明の名称】 電気化学素子

(57)【要約】

【構成】 透明ガラス基板1上に導電性透明電極2を形成し、電極2上に植物組織又は植物組織から得られた抽出物を分散又は溶解させた高分子膜3を積層し、高分子膜3上に金属電極4を形成する。透明ガラス基板1及び導電性透明電極2を介して高分子膜3に光を照射し、導電性透明電極2及び金属電極4より電圧又は電流を測定する。導電性透明電極2及び金属電極4はスパッタリング又は蒸着法により形成し、高分子膜3は溶媒に溶かした母材、可塑剤、生体物質または添加剤を導電性透明電極2に直接塗布するか又はスピンドルティング法により塗布して溶媒を蒸発させ形成する。

【効果】 高効率太陽電池、及び高選択性のイオンセンサを実現する。

図 1



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】複数個の導電性電極と前記導電性電極の間に設けた高分子膜からなり、前記高分子膜の中に植物組織又は前記植物組織から得られた抽出物を分散又は溶解させたことを特徴とする電気化学素子。

【請求項2】請求項1において、前記高分子膜は、母材、可塑剤または添加剤から成り、前記母材はポリ塩化ビニル又はシリコーンゴムのいずれかであり、前記可塑剤はアジピン酸ジオクチル(DOA)、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテイト(TOTM)、3',3',4,4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸テトラ-1-ウンデシルエステル(BTCU)の中のいずれかであり、前記添加剤はテトラフェニルほう酸カリウム又はテトラフェニルほう酸ナトリウムのいずれかであり、前記高分子膜を揮発性溶剤に均一に溶解させて調製した液膜型高分子、または、導電性高分子からなる電気化学素子。

【請求項3】請求項1において、前記植物組織又は植物組織から得られた抽出物は、葉緑体又はクロロフィル又は細胞膜を含む電気化学素子。

【請求項4】請求項1において、前記導電性電極のうちの少なくとも一つを、インジウム・ティン・オキサイド(Indium Tin Oxide, ITO)等の透明電極として透明なガラス基板上に形成し、前記ITO電極上に前記高分子膜、及び他の導電性電極を積層した電気化学素子。

【請求項5】請求項1において、前記導電性電極のうちの少なくとも一つを銀/塩化銀電極又はカロメル電極から成る参照電極とし、前記高分子膜を他の導電性電極上に形成し前記参照電極とともに電解液に浸漬した電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子膜で生成する電位又は電流を取り出す電気化学素子に係り、特に、光に応答して電流(エネルギー)を取り出す電池、又は液体中の化学成分に電位応答する化学分析素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、有機膜を利用した太陽電池はジャパンエース ジャーナル オブ アプライド フィジックス 1980年、第19巻、L683頁からL685頁(Japanese Journal Applied Physics, 19(1980) L683-L685)に掲載されている。又、人工の膜でイオンチャネル等を形成して細胞膜を模擬し、イオンセンサに応用した研究がアラティカル ケミストリ 1987年、第59巻、2842頁から2846頁(Anal. Chem., 59(1987) 2842-2846)に掲載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来技術は有機物のみを用い、固体状に製膜したため有機物の立

10

20

40

50

体構造が柔軟性を失い、例えば、太陽電池などの電気化学素子では効率が悪く、寿命が短いという問題があつた。また、他の上記従来技術は人工膜を用いていたため、やはり膜物質の立体構造の柔軟性が無いため、イオンセンサの選択性が悪いという問題点があつた。

【0004】本発明の目的は、効率が良く長寿命な電気化学素子、又は高い選択性を有する電気化学素子を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】複数個の導電性電極との導電性電極の間に設けた高分子膜からなり、この高分子膜の中に植物組織又は植物組織から得られた抽出物を分散又は溶解させ電気化学素子を形成する。

【0006】高分子膜は、母材、可塑剤または添加剤からなり、母材はポリ塩化ビニル又はシリコーンゴムのいずれかであり、可塑剤はアジピン酸ジオクチル(DOA)、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテイト(TOTM)、3',3',4,4-ベンゾフェノンテトラカルボン酸テトラ-1-ウンデシルエステル(BTCU)の中から選ばれ、添加剤はテトラフェニルほう酸カリウム又はテトラフェニルほう酸ナトリウムの中から選ばれる。

【0007】高分子膜は、高分子膜を揮発性溶剤に均一に溶解させて調製した液膜型高分子、又はポリアセチレン、ポリビロール、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレンなどの導電性高分子からなる。

【0008】生体組織(特に、植物組織)、又は生体組織(特に、植物組織)から得られた抽出物は、葉緑体又はクロロフィル又は細胞膜を含み、これら物質を母材及び可塑剤又は添加剤と共に溶媒に溶解し、製膜後溶媒を蒸発させて液膜とする。

【0009】導電性電極のうちの少なくとも一つは、インジウム・ティン・オキサイド(Indium Tin Oxide, ITO)等の透明電極として透明なガラス基板上に形成され、このITO電極上に高分子膜、及び他の導電性電極を積層する。導電性電極のうちの少なくとも一つを銀/塩化銀電極又はカロメル電極から成る参照電極とし、高分子膜を他の導電性電極上に形成し参照電極とともに電解液に浸漬する。

## 【0010】

【作用】母材及び可塑剤又は添加剤から成る液膜中では、生体組織又は生体組織から抽出した物質は立体構造を維持したままで比較的容易に動くことができ、生体物質が持っている機能を容易に発現することができる。また実際の生体内では一つの機能を発現するのに、単独の物質のみならず複数の物質が関与している場合が多い。従って、生体組織そのまま、又は生体組織から抽出した複数の物質を用いることにより、組織的かつ効率的に機能を発現させることができ、高効率の太陽電池又は高選

選択性のイオンセンサを提供することができる。

【0011】

【実施例】(実施例1) 図1は本発明の第一の実施例を示す断面図である。透明ガラス基板1の上にITOのような導電性透明電極2を形成し、この電極上に植物組織又は植物組織から得られた抽出物を分散又は溶解させた高分子膜3を積層し、この高分子膜上に金属電極4を形成した。透明ガラス基板及び透明ITO電極を介して高分子膜に光を照射することができ、ITO電極及び金属電極より電圧又は電流を測定する。ITO電極及び金属電極はスパッタリング又は蒸着法により形成し、高分子膜は溶媒に溶かした母材、可塑剤、生体物質または添加剤をITO電極上に直接塗布するか又はスピンドルティング法により塗布して溶媒を蒸発させた。

【0012】本実施例では、高分子膜は、いわゆる、液膜状であり、高分子膜中に分散した生体物質は生体中と同様な立体構造を維持し、又生体物質は比較的自由に膜中を動くことができる。さらに、機能発現に必要な生体物質は1種類だけでなく、複数種類の生体物質が膜中に分散したので、生体中と同様に複数種類の生体物質が組織的に協調して機能発現に寄与するため、効率的に機能が発揮される。

【0013】(実施例2) 図2は本発明の第二の実施例を示す断面図である。ポリイミドのようなフレキシブルな絶縁基板5上に下から金属電極4、高分子膜3、ITO電極2を積層した。これらの各膜の形成法は第一の実施例と同様である。本実施例のようにフレキシブル基板を用いることにより、瓦、自動車の屋根などのような曲面に本発明を形成することができ、又テントなどに直接本発明を形成することができる。

【0014】図3は本発明の第一の効果を示したものである。第一の実施例において、高分子膜3にポリ塩化ビニル(PVC)、アジピン酸ジオクチル(DOA)及びほうれん草からテトラヒドロフランで抽出した植物組織を用い、この高分子膜上に金電極を形成し、ITO電極及び金電極間に電圧を印加し、電流を測定した。図中aの曲線は暗状態、即ち、光を遮断した状態で測定した結果、bは明状態、即ち、光照射条件下で測定した結果である。これより、光照射下での電流値は暗状態における電流値より約二桁大きく、又光照射下では電圧を印加しないときでも電流を取りだすことができる。即ち太陽電池として使用できる。これはほうれん草から抽出した植物組織の中のクロロフィルが、他の生体物質と協調して光照射下で光合成を効率的に行うためである。

【0015】(実施例3) 図4は本発明の第三の実施例である。耐水性の絶縁基板6上に銀-塩化銀電極7を形成し、この銀-塩化銀電極上に植物組織又は植物組織から得られた抽出物を分散又は溶解させた高分子膜3を積層した。他の導電性電極として、水溶液を介して銀-塩化銀電極又はカロメル電極から成る参照電極8を配置し

た。本実施例では水溶液中のイオン濃度が変化すると、高分子膜でイオン濃度に応じた起電力が生じ、この起電力を銀-塩化銀電極及び参照電極間の電位変化として計測する。予め既知濃度の溶液で電位を校正しておけば、電位変化を測定することによりイオン濃度を知ることができる。即ち、イオンセンサを製作することができる。本実施例では植物の細胞膜が特定のイオンのみを選択性的に透過させ、細胞内部と外部で大きな濃度差ができる細胞膜電位を発生している性質を利用している。高分子膜中に分散された細胞膜組織の一部は高分子膜表面に存在し、高分子膜と接する溶液中の特定イオンを選択性的に高分子膜中に取り込み平衡に達する。帯電したイオンが水溶液相から膜相に移動するので膜で起電力が発生する。

【0016】(実施例4) 図5は本発明の第四の実施例を示す。PVC製の筒9の先端に植物組織又は植物組織から得られた抽出物を分散又は溶解させた高分子膜3を形成し、筒の内部に電解質溶液10を充填し、電解質溶液に銀-塩化銀内部電極11を浸漬し、筒の他端を密封した。この筒を参照電極8と共に試料溶液12中に浸漬した。参照電極8と銀-塩化銀内部電極との間の電位を測定しイオン濃度に換算する。この構成は従来のイオン電極と同じであり安定性に優れている。

【0017】図6は本発明の第二の効果を示したものである。第四の実施例において、高分子膜3にポリ塩化ビニル(PVC)、アジピン酸ジオクチル(DOA)及びワカメからテトラヒドロフランで抽出した組織を用い、試料溶液中の塩素イオン濃度を変化させたときの電位変化を測定した。図より $10^{-5}$ ~ $10^{-1}$  Mの濃度範囲で理論応答に近い応答を示し、イオンセンサとして使用できる。

【0018】以上のように、高分子膜中に植物組織又は植物組織から得られた抽出物を分散又は溶解させることにより、優れた電気化学素子を提供することができる。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、液膜中に生体物質を分散又は溶解させるので、生体の持つ優れた効率、選択性を充分利用することができ、又、製作プロセスが簡単なため、低価格・高効率の太陽電池、及び低価格・高選択性のイオンセンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第一の実施例を示す説明図。

【図2】本発明の第二の実施例を示す説明図。

【図3】本発明の第一の効果を示す特性図。

【図4】本発明の第三の実施例を示す説明図。

【図5】本発明の第四の実施例を示す説明図。

【図6】本発明の第二の効果を示す特性図。

【符号の説明】

1…ガラス基板、2…導電性透明電極、3…高分子膜、4…金属電極、5…フレキシブル基板、6…耐水性絶縁基板、7…銀-塩化銀電極、8…参照電極、9…PVC

(4)

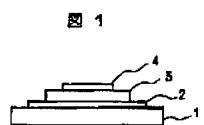
特開平6-310746

5

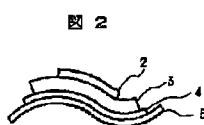
6

製筒、10…内部電解液、11…銀-塩化銀内部電極、12…試料液。

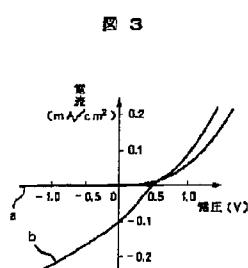
【図1】



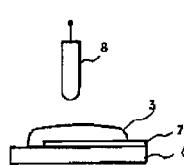
【図2】



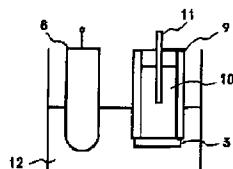
【図3】



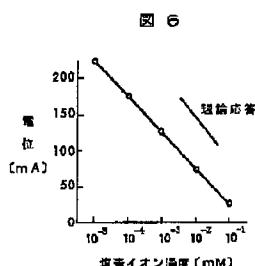
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 01 N 27/416

H 01 L 29/28

// C 12 N 11/08

Z

(72) 発明者 渡辺 ▲吉▼雄

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内